

ELECTROCHROMIC DISPLAY ELEMENT**Publication number:** JP63153525**Publication date:** 1988-06-25**Inventor:** IWATA TOMOO**Applicant:** FUJI ELECTRIC CO LTD**Classification:****- International:** G09F9/30; G02F1/15; G02F1/153; G02F1/17;
G09F9/30; G02F1/01; (IPC1-7): G02F1/17; G09F9/30**- European:****Application number:** JP19860300291 19861217**Priority number(s):** JP19860300291 19861217[Report a data error here](#)**Abstract of JP63153525**

PURPOSE:To improve responsiveness and reliability by disposing a porous material formed by bonding the particles of silicon carbide with the particles of polytetrafluoroethylene (PTFE) between a display electrode over counter electrode and impregnating a liquid electrolyte into said porous material.

CONSTITUTION:The porous material formed by bonding the particles 10 of the silicon carbide by the particles 11 of the PTFE is disposed between the display electrode and counter electrode and the liquid electrolyte 6B is impregnated into the porous material. More specifically, the material formed by bonding the particles 10 of the silicon carbide by the particles 11 of the PTFE is porous and, therefore, if the liquid electrolyte 6B is absorbed and held therein, material transfer (ion transfer) takes place via the porous parts and since the ions have electric charge, the material transfer corresponds to electric current. Since the liquid electrolyte 6B is held in the porous material, the leakage of the liquid electrolyte 6B to the outside of the display element is eventually obviated. The electrochromic (EC) display element provided with both the high speed responsiveness and high reliability is thus obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

㊦ 公開特許公報(A) 昭63-153525

特許庁長官

識別記号

庁内整理番号

㊧ 公開 昭和63年(1988)6月25日

G 02 F 1/17
G 08 F 9/30

1 0 3
3 8 0

7204-2H
6806-5C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

㊨ 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

㊩ 特 願 昭61-300291

㊪ 出 願 昭61(1986)12月17日

㊫ 発 明 者 岩 田 友 夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社

㊬ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㊭ 代 理 人 弁理士 山 口 茂

明 細 書

1. 発明の名称 エレクトロクロミック表示素子

2. 特許請求の範囲

1) 表示電極と対向電極との間に液体電解質を有するエレクトロクロミック表示素子において、シリコンカーバイドの粒子をポリテトラフロロエチレンの粒子で結着してなる多孔質体を前記表示電極と対向電極の間に設置し、この多孔質体に液体電解質を金浸させたことを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

2) 特許請求の範囲第1項記載の表示素子において、シリコンカーバイドの粒子径が0.1乃至0.3μmであることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

3) 特許請求の範囲第1項記載の表示素子において、ポリテトラフロロエチレンの粒子径が0.1乃至0.3μmであることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

4) 特許請求の範囲第1項記載の表示素子において、ポリテトラフロロエチレンとシリコンカーバイド

の混合量をシリコンカーバイド10重量部に対し、ポリテトラフロロエチレンを20乃至100重量部加えることを特徴とするエレクトロクロミック表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は電気化学的な着色脱色現象を利用するエレクトロクロミック表示素子の構造に関する。

〔従来の技術〕

エレクトロクロミック表示素子は所謂ECD (エレクトロクロミック・ディスプレイ、Electrochromic Display) において使用されるもので、物質に電圧を印加することにより電極面あるいは電極面近傍で起こる酸化還元反応によって、可逆的に色や光透過度が変化する場合のエレクトロクロミック現象を応用する表示素子である。

ディスプレイを大別すると発光ダイオード等の自発光型と、液晶等の非発光型に分かれるがエレクトロクロミック表示素子は非発光型に属する。

従ってどこからともなく見え、表示品位は高い

が、消費電力がLCD(液晶表示、Liquid Crystal Display)に比して大きい、寿命がオン・オフサイクル数に依存する、マルチプレック駆動(時分割駆動)が困難といった弱点もあるのに、交通関係の行先案内板、料金表示、駅の窓口案内、各種計測器類等の用途が考えられている。

エレクトロクロミック現象を示す材料には HgO のような金属酸化物があり、青緑色の液体も説明されている。一方有機物のエレクトロクロミック材料も広く研究されており、例えばジフタロニウム¹⁾の誘導体化合物など多色化が可能、後者が鮮明な特長を有している。

エレクトロクロミック表示素子(以下Bの表示素子と略記する)はエレクトロクロミックの動作を行なう表示電極と対向電極との間に電圧を印加し、その印加電圧の漸進によって着景色を駆逐するものである。先に本件出願人より出願された特開昭61-010682号²⁾には、第3図で明示するように、ガラス基板1上に形成された1T0(Indium Tin Oxide)透明電極3の上に誘フタロシアニムのよう

— 3 —

の粒子をポリナトラフロロエチレンの粒子で積層してなる多孔質体を前記透明電極と対向電極の間に配置し、この多孔質体に液体電解質8を含浸させることにより達成される。

(作用)

シリコンカーバイドの粒子10のポリナトラフロロエチレンの粒子11による結合体は多孔質であるから、これに液体電解質が吸収保持されると、多孔質部分を介して物質移動(イオンの移動)が起こり、イオンは電荷を有するので物質移動に即、電流に相当する。また、液体電解質が多孔質体に保持される結果、液体電解質が表示素子の外部に漏出することがなくなる。

(実施例)

次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。

第1図はこの発明の実施例に係るBの表示素子を示す模式断面図である。図1図で1、2はガラス基板である。3は1T0(Indium Tin Oxide)透明電極である。4は誘フタロシアニン(FuPe)から

なるエレクトロクロミック発色層4を積層させた表示電極5をガラス基板2上に形成された田舎のような対向電極5と対向配置し、両電極間に粒状のKC1水溶液からなる液体電解質8を配して構成するBの表示素子が示されている。電解質としては固体電解質もあるが、液体電解質8を用いたBの表示素子は応答性に優れる特長がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながらこのようなBの表示素子においては、液体電解質を用いているために、液体電解質がBの表示素子から浸漏を起し、その結果Bの表示素子の寿命が短くなるという問題点があった。

この発明の目的は、液体電解質の浸漏を防止することにより、応答性に優れ且つ信頼性の高いBの表示素子を提供することにある。

(課題点を解決するための手段)

上記目的は、この発明によれば、表示電極と対向電極との間に液体電解質を収めるエレクトロクロミック表示素子において、シリコンカーバイド

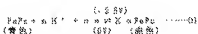
— 4 —

なるエレクトロクロミック発色層である。1T0透明電極3とエレクトロクロミック発色層4は表示電極5を構成する。5は白金からなる対向電極である。6は電解質マトリクスでシリコンカーバイドの粒子10をポリナトラフロロエチレンの粒子11で結着した多孔質の結合体(マトリクス6)に粒状KC1の水溶液からなる液体電解質8を含浸させて製作する。7はスペーサで表示電極5と対向電極5の対向する間隔を決める。8は表示電極5および対向電極5とスペーサ7との間を密封するシール部である。

このようなBの表示素子は次のようにして作製される。ガラス基板1の上にスパッタで1T0透明電極3を形成する。PePo蒸着法で約100Å厚に1T0透明電極3上に蒸着させ、エレクトロクロミック発色層4を形成する。対向電極5はガラス基板2の上に白金をスパッタして形成する。粒径0.1ないし0.5 μm のシリコンカーバイドとポリナトラフロロエチレンの粒子の所定量(10g)のインプロピルアルコールと混合し、超音波分散を

施したのち、通常のロール法によりスペーサ間隔0.5mmにてシートを形成する。得られたシートは乾燥および焼成の工程によりシート状マトリックス60を形成する。このシート状マトリックス60を表示電極5と対向電極5で挟持し、スペーサ7で間隔をかんじんだあと、301の飽和水溶液の液体電解質60をマトリックス60に含浸させて、電解質マトリックス60を形成させる。最後にシール部8で電極5、9とスペーサ7との間のシールを行う。

このようにして製作されたEで表示素子は表示電極5と対向電極5の間に表示電極3を負電位にして-2.5Vと5Vを印加する。-2.5Vにするとき表示電極5のHfO₂はレクトロクロミック層4は青色になる、0Vにするとき、青色になる、このときの色相変化は次の反応式によるものと推定される。



マトリックス60の製作におけるシリコンカーバイドとポリテトラフロロエチレンの粒子径および

- 7 -

第2表

PTFE量(%)	成膜性結果	膜厚(μm)	90°外觀
10	悪	0.458 ± 0.021	90°有り
20	悪	0.479 ± 0.013	良好
50	悪	0.483 ± 0.009	良好
100	悪	0.486 ± 0.008	良好
200	悪	0.486 ± 0.006	良好

第3表はSiCの粒子径を0.3μm、SiC量10g、PTFE量10gに固定してPTFEの粒子径を変化させた場合である。

第3表

PTFE粒径(μm)	成膜性結果	膜厚(μm)	90°外觀
0.1以下	悪	0.488 ± 0.008	良好
0.1	悪	0.480 ± 0.005	良好
0.2	悪	0.486 ± 0.008	良好
0.5	悪	0.483 ± 0.009	良好
1.0	悪	0.479 ± 0.028	良好

第1表乃至第2表に示す結果から明らかなようにSiCの粒子径は0.1乃至0.3μmのものがよい。

- 8 -

混合比が膜厚、成膜性などにおよぼす影響を求めて第1表ないし第3表に示す。比較のために上記粒子径以外についても併記する。表中の膜厚の平均と偏差は焼成後シートを10mm×10mmに切り出してそれぞれの辺の1mm内側の点と中央の点の計8点の膜厚を測定し算出したものである。第1表はシリコンカーバイド(SiC)とポリテトラフロロエチレンをそれぞれ10g均混合し、PTFEの粒子径は0.3μmに固定して、シリコンカーバイドの粒子径を変化させた場合の結果である。

第1表

SiC粒径(μm)	成膜性結果	膜厚(μm)	90°外觀
0.1以下	悪	0.497 ± 0.005	良好
0.1	悪	0.488 ± 0.008	良好
0.2	悪	0.486 ± 0.008	良好
0.5	悪	0.481 ± 0.011	90°有り
1.0	悪	0.475 ± 0.016	90°有り

第2表はSiCとPTFEの粒子径をそれぞれ0.3μm、SiCの量を10gに固定してPTFEの量を変化させた場合の結果である。

- 9 -

の仕上がり等が良好でPTFEの量はSiC10重量部に対し20乃至200重量部が良いことがわかる。

次にSiCの粒子径を0.1乃至0.3μm、PTFEの量を20乃至200重量部とし、PTFEの粒子径を第3表の通り変化させてマトリックス60を製作し、液体電解質の保持性を検討した。検討方法は第2表に示すようにマトリックスを1cm×10.5cmに切り出し、その一端の0.5mmを塗布とKCl水溶液に浸漬して、1時間後の塗布とKCl水溶液の鉛筆方向の移動距離を測定し、液体電解質の保持性の目安とした。結果を第4表に示す。

第4表

SiC 粒径 (μm)	PTFE量 (重量部)	PTFE 粒径 (μm)	移送距離 (cm)
0.3	20	0.3	10
0.1	100	0.3	10
0.3	100	0.3	10
0.3	50	0.3	10
0.3	200	0.3	4
0.3	100	0.1以下	?
0.3	100	0.1	10
0.3	100	0.3	10
0.3	100	0.5	8
0.3	100	1.0	4

第4表に示す結果から明らかなように、PTFEの量はSiC10重量部に対し、20乃至100重量部がよく、PTFEの粒径は0.1乃至0.3 μm のものが保持性が良い(移送距離10 cm)、以上を越えると、SiCとPTFEの粒子径はそれぞれ0.1乃至0.3 μm 、PTFE量はSiC10重量部に対し80乃至100重量部とするべきことが判明される。

-11-

第5表

SiC 粒径 (cm)	PTFE量 (重量部)	PTFE 粒径 (cm)	色変化 (cm)	応答性 (%)	液漏れ
0.3	20	0.3	良好	0.5	なし
0.1	100	0.3	良好	0.5	なし
0.3	100	0.3	良好	0.6	なし
0.3	50	0.3	良好	0.8	なし
0.3	200	0.3	やや劣る	1.4	あり
0.3	100	0.1以下	やや劣る	2.5	あり
0.3	100	0.1	良好	0.7	なし
0.3	100	0.3	良好	0.6	なし
0.3	100	0.5	やや劣る	1.2	あり
0.3	100	1.0	やや劣る	1.4	あり
全炭素系素子			やや劣る	3.3	あり

第5表においては、移送の結果と一致するものが良好な特性を示していることがわかる。このようにして電解質マトリクス64により、応答性に優れ、液漏れのないSiC表示素子を作製することが可能になるが、マトリクス64は白色であるので、これを背景色としても兼用できるメリットもある。

-12-

最後に以上の結果をB-C表示素子の特性によって確認する。第1図に示すB-C表示素子の電解質マトリクス64を第5表の条件で作製し、熱変化、応答性、液漏れなどを検討した。比較のために電解質としてフッ化リチウム(LiF)固定電解質を用いた全面膜型の素子も検討した。LiFは蒸着法で膜厚1 μm に形成し、対向電極はアルミニウムを直接LiF蒸着膜上に1 μm 厚に形成して電極とした。B-C表示素子の特性はB-C表示素子の表示電極9を対向電極5に対し、-2.5Vと0Vに各5秒間保持し、その5万円繰り返し後の色変化と応答特性で評価した。応答特性は500 nm における吸光度0.3の変化に要する時間とした。結果を第5表に示した。

-13-

〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなようにこの発明によれば、表示電極と対向電極との間に液体電解質を有するエレクトロクロミック表示素子において、シリコンカーバイドの粒子をポリチトラフロエチレンの粒子で結着してなる多孔質体に液体電解質を含浸させたので、ポリチトラフロエチレンで結着されたシリコンカーバイドは多孔質のマトリクスを形成し、液体電解質がその細孔によく吸収保持される結果、液体電解質がB-C表示素子外部に滲出することがなくなり、液体電解質の蒸発による高抵抗状態と、高い信頼性とを兼ね備えたB-C表示素子を作製することが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係るB-C表示素子の模式断面図、第2図はマトリクスの液体保持性を試験する方法を示す模式断面図、第3図は従来のB-C表示素子を示す模式断面図である。

1: 2: ガラス基板、3: 1T0透明電極、4: エレクトロクロミック染色層、5: 対向電極、6A:

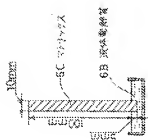
-14-

電解質マトリクス、γ：スベーサ、δ：シールド、
θ：遮光電極、10：シリコンカーバイドの粒子、
11：ポリシリコアラロシチレンの粒子。

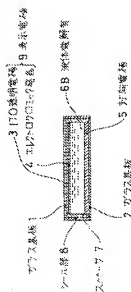
特開電3-153525(B)



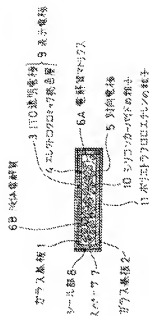
— 15 —



第 2 図



第 3 図



第 4 図